

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 6 月 30 日 (30.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/059605 A1

(51) 国際特許分類⁷: G02B 5/124, B32B 3/30
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018991
(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 14 日 (14.12.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2003-420206
2003 年 12 月 17 日 (17.12.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小泉 恵司 (KOIZUMI, Keishi) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市

鳥飼西 5 丁目 5-3 2-3 0 3 Osaka (JP). 中谷 和史 (NAKATANI, Kazushi) [JP/JP]; 〒5640012 大阪府吹田市南正雀 2 丁目 6-1 1 Osaka (JP).

(74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).

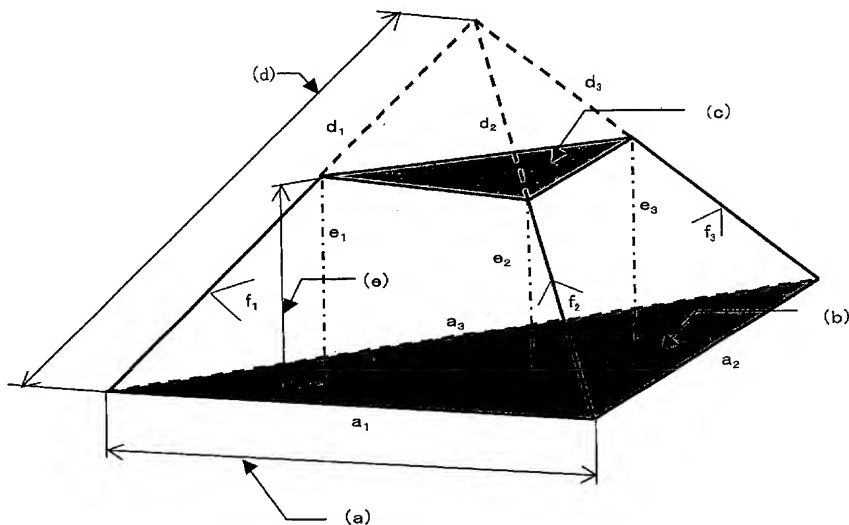
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: RETROREFLECTION SHEET AND FILM USED IN THAT RETROREFLECTION SHEET

(54) 発明の名称: 再帰性反射シートとその再帰性反射シートに用いられるフィルム



(57) Abstract: A retroreflection sheet having a proper retroreflection feature despite a small incident angle without causing halation and being excellent in incident angle characteristics and direction characteristics, and film suitably used in the retroreflection sheet. The retroreflection sheet having the above characteristics can be obtained by a triangular pyramid frustum prism retroreflection sheet in which a triangular pyramid frustum reflection element having a specific shape is disposed on one surface in the most densely filled form. The shape of the triangular pyramid frustum should satisfy such conditions that the length of one side of the bottom surface is 50-400 μ m, the difference between the longest side and the shortest side up to 200 μ m, the length of the longest ridge line 30-400 μ m, the difference between the longest ridge line and the shortest ridge line up to 100 μ m, the length of the longest one out of perpendiculars drawn from the bottom surface and crossing the top surface 20-250 μ m, and an angle between side surfaces 85-95°.

[続葉有]

WO 2005/059605 A1



SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明は、小さい入射角でも適度の再帰反射性を有しハレーションを起こさず、入射角特性が良好で、方向特性に優れた再帰性反射シート、および該再帰性反射シートに好適に用いられるフィルムを提供することにある。特定の形状を有する三角錐台型反射素子が一方の面に最密充填状に配置された三角錐台型プリズム再帰反射シートとすることにより、上記特性を有する再帰性反射シートを得ることができる。本発明における三角錐台の形状は、下底面の一辺の長さが $50 \sim 400 \mu\text{m}$ 、最長の辺と最短の辺の差が $200 \mu\text{m}$ 以下であり、最長の稜線の長さが $30 \sim 400 \mu\text{m}$ 、最長の稜線と最短の稜線の差が $100 \mu\text{m}$ 以下であり、下底面から垂線を引いた際に上底面と交わる線の中で最も長い線の長さが $20 \sim 250 \mu\text{m}$ であり、かつ、側面と側面の成す角が $85 \sim 95$ 度の条件を満たすものである。

明細書

再帰性反射シートとその再帰性反射シートに用いられるフィルム

5 技術分野

本発明は、新規な構造のプリズム再帰性反射シートに関する。さらに詳しくは、本発明は、新規な構造の三角錐台型プリズムを反射素子層として有していることを特徴とする三角錐台型プリズム再帰性反射シート、およびそれを構成する樹脂フィルムに関する。

10

背景技術

再帰性反射シートは、道路標識、工事標識等の標識類、自動車やオートバイ等の車輛のナンバープレートや追突防止板類、衣料、救命具等の安全資材類に利用されている。

15

再帰性反射を得る方法として、樹脂シート中に微小なガラスビーズを施工し、ガラスビーズの屈折を利用して再帰性反射を行うものがある（特開平6-160615号公報、特開平6-347623号公報および特開平9-212115号公報参照）。これらの方法では、シート面の垂直線と入射光との成す角（以下、入射角という）が増大しても、再帰反射効率（再帰反射係数という場合もある）の低下は小さい（すなわち、入射角特性は優れる）が、そもそも輝度率（再帰反射係数）の絶対値が小さく、十分な再帰性反射が得られない。そのうえ、ガラスビーズと樹脂が分離できないため分別リサイクルが不可能であり、焼却処分ができないため、埋め立てによる廃棄しかできない等、環境への負荷が大きい。

20

25

これらの問題点を解決するために、三角錐型キューブコーナー再帰性反射シートが紹介されている。分別リサイクルが可能になり環境負荷への影響が少なくなるが、この方法では、輝度率（再帰反射係数）は格段に向上し、特定の入射角での光線に対する再帰性反射は良いが、入射角特性が劣る。すなわち、入射角が小さい角度の範囲では良好な再帰反射効率を示すが、入手角

が増大するに従って、再帰反射効率が急激に低下する。

また、三角錐型キューブコーナー再帰性反射シートは、ガラスビーズ型再帰性反射シートに比較して、反射光が広い角度に発散して反射されることは少ない。そのため、再帰反射光の狭い発散角度の為に、実用面においては、
5 例えば、自動車のヘッドランプから発せられた光が交通標識で再帰反射した際、その光軸から離れた位置にいる運転者の目には達しにくいという不都合が生じ易い。このような不都合は、特に自動車と交通標識との距離が接近したときに、光線の入射軸と運転者との反射点とを結ぶ軸（観察軸）とが成す角度（以下、観察角という）が増大するために益々大きくなる（すなわち、
10 観測角特性が劣る）。

これらの問題点を改良する方法として、薄いシートの上に様々な形状の三角錐型反射素子を設置する再帰反射シートおよびそれらシートの製造方法について述べられている（米国特許第2, 481, 757号公報参照）。三角錐型反射素子としては、三角錐の頂点を底面三角形の中心に位置した光学軸の傾斜のない三角
15 錐型反射素子や頂点の位置が底面三角形の中心に位置していない光学軸の傾斜を有する三角錐反射素子が例示されており、接近してくる自動車に対して効率的に光を反射させることが記載されている。しかし、この方法には、きわめて小さい三角錐型反射素子についての具体的な開示はなく三角錐型反射素子がどのような大きさ及び光学軸傾斜を有することが望ましいか等に関して例示されていない。

20 これらを解決する方法として、三角錐型反射素子の大きさおよび光学軸傾斜を特定することにより、これらを解決した方法が例示されている（例えば、特開平6-250006号公報および特開2001-264525号公報参照）。しかしながら、その改善は、未だ不十分である上に、入射角・観測角が共に小さい場合、再帰反射係数が大きすぎると、反射光が眩しすぎ、逆に標識等が認識できな
25 くなるハレーションという現象を起こしやすく、運転者が幻惑される問題がある。逆に、入射角をより広角とした場合の再帰性を改善すると、入射角・観測角とも小さい場合の再帰性効率（再帰反射係数）が小さくなるなど、入射角特性についても充分とは言えない。

さらに、シートを貼り付ける際の注意点として、縦向きと横向きで再帰性反射性能が極端に異なる、すなわち方向特性が悪いという問題も有しているが、それを解決する具体的な技術開示も無い。

また、三角錐型反射素子層を有する再帰性反射シートでは、裏打ちフィルム（裏打ちシート）と接合する際に、三角錐型反射素子の背面に空気層を確保するために、再帰性反射シートの構成として凸状支持部を設ける必要がある。しかしながら、凸状支持部が接合された反射素子層は、その総内部反射条件を満足させることができず、三角錐型再帰性反射シートでは再帰反射性が低下するという問題点を有していた。

また、これらの方法による再帰性反射シートは三角錐の先端が非常にシャープであり、裏打ちシートを貼り付ける際に先端が擦れ、形状が変化し、再帰反射性にばらつきを生じさせるために好ましくない上に、プリズムを付与してから、一旦巻き取った際にロールの中で三角錐が擦れ、プリズムが破壊する問題も抱えており、その分は製品とならないために、廃棄処理しなければならないので、環境に対する負荷が大きくなる。

発明の開示

本発明は、小さい入射角でも適度の再帰性を持ちハレーションを起こさなく、入射角特性が良好で、方向特性の良好な再帰性反射シート、及び再帰性反射シート用フィルムを提供することにある。

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定の形状を持つ三角錐台を反射素子（マイクロプリズム）とする再帰反射性シートが、ハレーションも少なく、入射角特性および方向特性に優れた再帰性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下の（１）～（１０）に関する。

（１）三角錐台形状の反射素子層が一方の面に最密充填状に配置されている三角錐台型プリズム再帰性反射シートであって、下記の条件を満たす再帰性反射シート、

三角錐台の下底面における、一辺の長さが $50 \sim 400 \mu\text{m}$ で、かつ、最長の辺と最短の辺の差が $200 \mu\text{m}$ 以下、

三角錐台における、最長の稜線の長さが $30 \sim 400 \mu\text{m}$ であり、かつ、3本の稜線のうち、最長の稜線と最短の稜線との長さの差が $100 \mu\text{m}$ 以下、

- 5 三角錐台の下底面から垂線を引いた際に、上底面と交わる線の中で最も長い線の長さが $20 \sim 250 \mu\text{m}$ 、

三角錐台の側面と側面との成す角が $85 \sim 95$ 度。

(2) 三角錐台の下底面における三辺の長さがそれぞれ異なる、(1)の再帰性反射シート。

- 10 (3) 三角錐台の上底面の面積が、下底面の面積の $1/100 \sim 1/16$ である、(1)または(2)記載の再帰性反射シート。

(4) 反射素子層が、厚みが $30 \sim 300 \mu\text{m}$ で、 20% 以上の全光線透過率を有する樹脂層フィルムに付与される、(1)～(3)のいずれかに記載の再帰性反射シート、

- 15 (5) 樹脂からなる裏打ちフィルムを有し、反射素子層との間に空気との界面を有する状態で密封し、部分的に裏打ちフィルムおよび反射素子層を有するフィルムがエンボス加工より得られる凸状支持部を介して、反射素子層の面に接着して複数の気密室を形成してなる、(1)～(4)のいずれかに記載の再帰性反射シート、

- 20 (6) 裏打ちフィルムが、凸状支持部を介することなく、三角錐台の上底面に隣接して配置される、(1)～(5)のいずれかに記載の再帰性反射シート、

(7) 一辺の長さが $50 \sim 400 \mu\text{m}$ 、最長の辺と最短の辺の差が $200 \mu\text{m}$ 以下である三角形を下底面とし、最長の稜線の長さが $30 \sim 400 \mu\text{m}$ 、下底面から垂線を引き、上底面と交わる線の中で最も長い線の長さが $20 \sim 250 \mu\text{m}$ 、

- 25 側面と側面の成す角が $85 \sim 95$ 度からなる三角錐台状である反射素子層が一方の面に細密充填状に配置されていることを特徴とする三角錐台型プリズム再帰性反射シートに用いられる樹脂フィルム。

(8) 樹脂フィルムが、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレ

ン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂およびセルロース系樹脂の群から選ばれた1種の樹脂または2種以上を混合してなる樹脂からなり、厚みが30～300 μ mで、20%以上の全光線透過率を有し、反射素子層の付与が可能である、(7)に記載の樹脂フィルム、

(9) 樹脂フィルムが、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、トリアジン系等から選ばれる紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系等から選ばれる光安定剤、フェノール系、フォスファイト系等からなる酸化防止剤、モンタン酸エステル、ステアリン酸金属塩等の滑剤を添加されてなる、(7)または(8)に記載の樹脂フィルム、

(10) 樹脂フィルムが、さらに、チオキサnten系、クマリン系、ペリレン系、メチン系、ベンゾピラン系、チオインジゴ系、アンスラキノ系等の有機染料、アゾ系、フタロシアニン系等の有機顔料を添加されてなる、(7)～(9)のいずれかに記載の樹脂フィルム。

図面の簡単な説明

- 第1図 三角錐台プリズムの形状と名称
- 第2図 三角錐台プリズム再帰性反射シートの俯瞰図
- 第3図 三角錐台プリズムを使用した再帰性反射シートの構成例
- 第4図 平行三角錐台プリズムを使用した再帰性反射シートの構成例
- 第5図 J I S Z 8 7 1 4による再帰性反射係数の測定方法の概念図1
- 第6図 J I S Z 8 7 1 4による再帰性反射係数の測定方法の概念図2

符号の説明

- (a) : 下底面での辺の長さ
 - a_1 、 a_2 、 a_3 : 下底面の三角形の各辺
- (b) : 下底面
- (c) : 上底面

(d) : 仮想三角錐の最長の稜線

d_1 、 d_2 、 d_3 : 仮想三角錐の各稜線

(e) : 下底面と上底面との距離

e_1 、 e_2 、 e_3 : 三角錐台での下底面と上底面との各距離

5 f_1 、 f_2 、 f_3 : 三角錐台での側面と側面とのなす各角度

(1) : 表面保護層

(2) : 反射素子層 (三角錐台プリズム層)

(3) : プリズム含有層

(4) : 裏打ちフィルム

10 (5) : 接合箇所 (凸状支持部)

(6) : 空気層

1 1 : 光源

1 2 : 再帰性反射体試料 (再帰性反射シート)

α : 観測角

15 β : 照射角 (入射角)

d : 観測距離

θ : 再帰性反射体試料の回転角

1 3 : 受光開口

1 4 : 分光測光器

20

発明を実施するための最良の形態

本発明の再帰性反射シートは、三角錐台形状の反射素子層が一方の面に最密充填状に配置されている三角錐台型プリズム再帰性反射シートである。

25 本発明における再帰性反射シートの反射素子であるマイクロプリズムの形状は、三角錐台である。すなわち、マイクロプリズムの形状は、三角形である下底面 (b) および下底面を共有する3つの側面 (傾斜面) を有する三角錐 (以下、仮想三角錐と称する) を平面 (上底面 (c)) で切り、上側の三角錐 (以下、仮想

三角錐の上部と称する場合がある）を取り除いてできる多面体である、上底面（c）、下底面（b）および3つの側面（傾斜面）を有する三角錐台である。

本発明において、マイクロプリズム形状として三角錐台を採用ことにより、入射角・観測角が共に小さい場合におけるハレーションを低減することができる。

- 5 また、裏打ちフィルム接着の際にもマイクロプリズムの総内部反射条件を損なわず再帰性反射の低下を防止することができる。さらに、マイクロプリズムの先端欠けによる廃棄物の減少や、プリズム加工性の向上を図ることができる。

本発明における三角錐台の形状に関して、図1を用いて説明する。

- 10 本発明における三角錐台の形状のうち、下底面（b）は、一辺の長さ（a）が50～400 μm であり、好ましくは60～300 μm であり、さらに好ましくは100～250 μm であり、かつ、最長の辺と最短の辺との差が200 μm 以下、好ましくは150 μm 以下であり、さらに好ましくは100 μm 以下である三角形である。

- 15 下底面（b）である三角形の一辺の長さ（a）が50 μm 未満の場合は、プリズム加工が難しくなり、入射角特性が低下する傾向があり、400 μm を超える場合は、再帰反射性が低下する傾向がある。また、下底面（b）である三角形の3辺のうち、最長の辺と最短の辺との差が200 μm を超える場合、すなわち、極端に細長い三角形の場合、入射角特性が低下する傾向がある。

- 20 本発明における下底面（b）の三角形においては、方向特性の観点から、3辺の長さは互いに異なる方が好ましい。下底面（b）の三角形の3辺のうち、2辺の長さが等しい場合、すなわち、下底面（b）の三角形が二等辺三角形もしくは正三角形の場合、方向特性が低下する傾向がある。

- 25 本発明の三角錐台における仮想三角錐は、最長の稜線（d）の長さが30～400 μm であり、好ましくは50～300 μm であり、さらに好ましくは80～200 μm であり、かつ、3本の稜線のうち、最長の稜線と最短の稜線との差が、100 μm 以下であり、好ましくは90 μm 以下であり、さらに好ましくは80 μm 以下である三角錐である。

仮想三角錐における最長の稜線（d）の長さが、30 μm 未満の場合、または

、 $400\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合、入射角特性や再帰反射性が低下する傾向がある。仮想三角錐における3本の稜線のうち、最長の稜線と最短の稜線の差が $100\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合は、入射角特性や再帰反射性が低下する傾向がある。

5 本発明における三角錐台の上底面（c）は、仮想三角錐の上部を切り取る平面であり、仮想三角錐の3本の稜線との交点を結ぶ三角形である。

本発明の三角錐台においては、下底面（b）から垂線を引き、上底面（c）に対し、仮想三角錐の3本の稜線との各交点と交わる3本の線の中で、最も長い線の長さ（e）（以下、上底面（c）と下底面（d）との最長距離（e）という）は $20\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは $50\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $70\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ である。

上底面（b）と下底面（c）との最長距離（e）が、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合、再帰反射性が低下する傾向があり、 $250\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合、入射角特性が低下する傾向がある。

15 本発明の三角錐台における上底面（c）は、下底面（b）に対して平行であることが好ましい。三角錐台の上底面（c）が下底面に対して平行であることにより、正面からの光線（小さい入射角の光線）に対する上底面（c）での鏡面反射による正面再帰性を向上させることができる。また、裏打ちフィルムとの接着の際にマイクロプリズムの総内部反射条件を損なわず再帰性反射の低下を防止することができる。さらに、プリズム加工を施す際の加工性も改善される。ただし、
20 本発明における三角錐台の上底面（c）は、下底面（b）に対して僅かに傾いていても構わない。

一般に、三角錐台の上底面（c）が下底面（b）に対して平行である場合、上底面（c）の三角形は、下底面（b）の三角形に対して相似形となる。この際、底面（c）の三角形と下底面（b）の三角形の面積比は、仮想三角錐の上部の高さと仮想三角錐の頂点からの想定高さとの比の2乗に比例することが知られている。なお、上底面（c）が下底面（b）と平行な三角錐台
25 においては、上底面（c）と下底面（d）の最長距離（e）は、仮想三角錐の頂点からの想定高さから、仮想三角錐の上部の高さを差し引いた値である

。

本発明の三角錐台においては、三角錐台の上底面（c）の面積が、下底面（b）の面積の $1/100 \sim 1/16$ であることが好ましく、 $1/80 \sim 1/25$ であることがより好ましい。三角錐台の上底面（c）と下底面（b）との面積比が、 $1/100$ 未満の場合には、基材との接着性が悪くなる傾向があり、 $1/16$ を超える場合には、再帰反射性が低下する傾向がある。

本発明における三角錐台の各側面と側面の成す角度（f）は、 $85 \sim 95$ 度であり、好ましくは $88 \sim 93$ 度であり、さらに好ましくは $89 \sim 91$ 度であり、最も好ましくは $89.05 \sim 90.05$ 度である。三角錐台の各側面と側面の成す角が 85 度未満の場合、または、 95 度を超える場合、再帰反射性が低下する傾向がある。

本発明の三角錐台マイクロプリズムの大きさは、全て統一されていても、大小が混合していても、構わない。

本発明の三角錐台型再帰性反射シートは、一般に、三角錐台型マイクロプリズムが反転された凹形状として金属製金型上に最密充填状に配置された成形用金型（雌型）を用い、柔軟でかつ光学的透明性に優れた樹脂シート（樹脂フィルム）に転写されることにより、該金型の形状を樹脂シート（樹脂フィルム）上に付与させて製造することができる。

本発明において使用される三角錐台マイクロプリズムを付与させる樹脂シート（樹脂フィルム）は、厚みが $30 \sim 300 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $50 \sim 250 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $100 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、かつ、全光線透過率が 20% 以上であり、好ましくは 30% 以上であり、さらに好ましくは 60% 以上である。

樹脂シート（樹脂フィルム）の厚みが $30 \mu\text{m}$ 未満の場合は、プリズム形状を付与する際、ピンホール等の欠陥が発生しやすい傾向があり、 $300 \mu\text{m}$ を超える場合は、再帰性が低下する傾向がある。また、樹脂シート（樹脂フィルム）の全光線透過率が 20% 未満の場合は、再帰性が低下する傾向がある。

本発明において使用される三角錐台マイクロプリズムを付与させる樹脂シ

ート（樹脂フィルム）を構成する樹脂としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂およびセルロース系樹脂からなる群より
5 選ばれた1種または2種以上混合してなる樹脂を用いることができる。これらのうちでも、樹脂の透明性、プリズムの加工性の観点から、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂およびポリアリレート樹脂が好ましく用いられ、耐候性の観点からアクリル樹脂およびポリアリレート樹脂が好ましく用いられる。

10 本発明に使用される樹脂シート（樹脂フィルム）を構成する樹脂中には、必要に応じて、耐候性を向上させる目的で、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系およびトリアジン系から選ばれる紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系から選ばれる光安定剤を、熱安定性を向上させる目的でフェノール系、フォスファイト系の酸化防止剤を、また、成形性を改良させる目的でモンタン酸エステル、ステアリン酸金属塩等の滑剤を添加してもよい。
15

本発明に用いられる樹脂シート（樹脂フィルム）を構成する樹脂中には、着色の目的で必要に応じ、チオキサンテン系、クマリン系、ペリレン系、メチン系、ベンゾピラン系、チオインジゴ系、アンスラキノ系等の有機染料やフタロシアニン等の有機顔料を添加することができる。

20 三角錐台型マイクロプリズムが反転された凹形状として金属製金型上に最密充填状に配置された成形用金型（雌型）の製造方法は、例えば、以下のように方法を採用することができる。具体的には、表面を平坦に研削された銅などの金属材料である基材の上に、想定三角錐形状から計算される先端角度を有する超硬質のバイト（例えば、ダイヤモンドバイト、タングステンカーバイド製バイト等）を
25 用いて、目的の仮想三角錐形状に即して、それぞれの方向の繰り返しピッチ（ a_1 、 a_2 、 a_3 ）および溝の深さ（仮想三角錐の高さ）並びに相互の辺のなす角度に従って、断面形状がV字型の平行溝を切削することにより得られる三角錐の上部を、上底面（c）と下底面（d）との距離が所定の高さとなるように切り取る

ことにより、凸状の微小な三角錐台が最密充填状に配置された雄型金型を作製する。次いで、得られた雄型金型を用いて、電鋳法によりニッケル製の形状が反転された凹形状の雌型金型を作製する。

5 本発明の反射素子（三角錐台マイクロプリズム）を樹脂シート（樹脂フィルム）に転写させる方法は特に限定されない。上記金型を加熱しプレスする方法、金型をロール又はベルト上に形成し、シートを送りながら、転写させる方法など、公知の方法を採用することができる。

本発明の三角錐台マイクロプリズム再帰性反射シートの好適な構造例の一態様を、その断面図である図3に示す。

10 図3において、（3）は本発明の三角錐台型マイクロプリズム（再帰性反射素子）が一方の面に最密充填状に配置された反射素子層、（2）は反射素子を含む反射素子含有層（プリズムシート）である。反射素子層（3）および反射素子含有層（2）は通常一体であるが、別々の層を積層しても構わない。本発明における再帰性反射シートには、使用目的、使用環境に応じて、汚染や傷、光や熱による劣化などの物理的または化学的な損傷から防護
15 するための表面保護層（1）および、反射素子（三角錐台プリズム）層の背面に空気の密封封入構造を達成するための裏打ちシート（裏打ちフィルム）（4）を設けることができる。本発明における再帰性反射シートには、さらに、裏打ちシート（裏打ちフィルム）（4）の外側に、該再帰性反射シート
20 を他の構造体に貼付するために用いる接着剤層および剥離剤層も設けることができる。

本発明の再帰性反射シートにおける表面保護層（1）を構成する樹脂は、反射素子含有層（プリズムシート）（2）を構成する樹脂と同一でも異なるものでもよく、耐候性を向上する目的で、反射素子含有層（プリズムシート）（2）と同
25 様の紫外線吸収剤等を添加してもよい。

本発明の再帰性反射シートにおける裏打ちフィルム（裏打ちシート）（4）は、裏打ちフィルム（裏打ちシート）上にエンボス加工により部分的に設けられた凸状支持部（5）において、反射素子層を有するフィルム（反射素子含有層）（

2) 面上に接着されることにより、反射素子（三角錐台プリズム）層（3）の背面に空気を密封封入させた複数の気密室を形成することができる。反射素子（三角錐台プリズム）の側面（傾斜面）と空気との界面を確保することにより、マイクロプリズムでの総内部反射条件を満足することができ、再帰性反射を向上させることができる。

本発明の再帰性反射シートの裏打ちフィルム（4）に用いられる樹脂も、プリズムシート（2）に用いた樹脂と同一でも異なるものでもよい。

本発明の再帰性反射シートの裏打ちシート（4）と反射素子含有層（2）との接着方法は特に限定されない。それ自身公知の熱融着性樹脂接合法、熱硬化樹脂接合法、紫外線硬化性樹脂接合法、電子線硬化性樹脂接合法などが挙げられる。

一般に、反射素子層（3）と凸状支持部（5）が接着される箇所においては、マイクロプリズムでの総内部反射条件を満足することができず、得られる再帰性反射シートの再帰反射性は低下することが知られている。

本発明の三角錐台型再帰性反射シートにおいて、三角錐台の上底面（c）と下底面（b）とが平行である場合には、図4で示すように、エンボス加工による凸状支持部を介することなく、裏打ちフィルム（4）を三角錐台の上底面（c）に隣接して配置することが可能であり、三角錐台の側面部での総内部反射条件を阻害しないため、再帰反射性の低下を防ぐことができ、また、接着性自体も向上させることができる。

本発明の三角錐台型プリズム再帰性反射シートは、先端部が三角錐型プリズムのようにシャープではないために、三角錐型プリズムでの、プリズム形状を付与された樹脂フィルム（樹脂シート）の保管中、または、裏打ちシートとの接着時に、先端部が擦れ、プリズム形状が変化し、再帰反射性にばらつきを生じさせるという問題点を軽減することが可能である。

以上のように、本発明の三角錐台型プリズムを一方の面に最密充填状に配置した再帰性反射層を有し、裏打ちフィルムを用いて複数の気密室を形成させた再帰性反射シートは、小さい入射角でのハレーションを起こさず、入射

角特性が良好で、方向特性にも優れたものである。そのため、本発明の三角錐台型プリズム再帰性反射シートは、道路標識、工事標識等の標識類、自動車やオートバイ等の車輛のナンバープレートや追突防止板類、衣料、救命具等の安全資材類に好適に使用されうる。

5

実施例

以下、実施例及び比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、これらは本発明を何ら限定するものではない。

(実施例 1～7、比較例 1～7)

10 表 1 に示す寸法を有する三角錐台プリズムが最密充填状に配列された雌型金型を用い、アクリル樹脂シート（鐘淵化学工業社製、サンデュレン S D 0 0 9 N C T：厚みは 2 0 0 μ m、全光線透過率 9 2 %）上に三角錐台プリズムを加工した再帰性反射シートを得た。

すなわち、表 1 に示す各寸法から計算される下底面と各側面の成す角度に従って、該先端角度を有するダイヤモンドバイトを製作し、以下の工程により、高さ
15 8 0 μ m の凸形状である多数の三角錐台プリズムが、最密充填状に配置された銅製雄型を作製した。この銅製雄型を用いて、電鋳法によりニッケル製の形状が反転された凹形状の雌型金型を作製した。例えば、実施例 1 では、先端角度が 5 8 度、8 6 度、9 2 度の 3 種類のダイヤモンドバイトを用意し、表面を平坦に研削
20 した 2 0 0 m m \times 2 0 0 m m の銅板上に、先端角度が 5 8 度のダイヤモンドバイトを用いて、繰り返しピッチが 2 2 5 μ m、溝の深さが 1 0 0 μ m となるように、断面形状が V 字の平行溝を、繰り返しパターンで切削した。その後、先端角度が 8 6 度のダイヤモンドバイトを用いて、繰り返しピッチが 2 3 0 μ m、深さ 1 0 0 μ m であって、辺 a_1 との交差角度が 6 3 度となるように、断面形状が V 字
25 の平行溝を、繰り返しパターンで切削した。さらに、先端角度が 9 2 度のダイヤモンドバイトを用いて、繰り返しピッチが 2 1 5 μ m、深さ 1 0 0 μ m であって、辺 a_1 との交差角度が 6 6 度、辺 a_2 との交差角度が 5 1 度となるように、断面形状が V 字の平行溝を、繰り返しパターンで切削した。得られた三角錐において

、上平面が下平面と平行であり、上平面と下平面との距離が $80 \mu\text{m}$ となるように、上部を切り取った。

得られた雌型金型を用いて、熱プレスを施し、アクリルフィルムに、三角錐台プリズム形状を転写させ、 $200\text{mm} \times 200\text{mm}$ の再帰性反射シートを作成した。得られた再帰性反射シートを下記の評価に供した。

(比較例 8)

ガラスビーズタイプの再帰性反射シートであるスコッチライト # 8910 (住友スリーエム社製) を用い、下記の評価に供した。

(比較例 9)

10 スコッチライトダイヤモンド LDP グレードホワイト (住友スリーエム社製) を用い、下記の評価に供した。

(評価方法)

<再帰性反射係数の算出>

実施例および比較例で得られた再帰性反射シートを用い、下記の条件に基づき、再帰反射性等を評価した。

JIS Z 8714 に準拠し、図 5 に示す配置図にて次の各項目を測定し、式 1 および式 2 に従い、再帰反射係数を算出した。

$$I = E_r \cdot d^2 \quad (\text{式 1})$$

20

$$R' = \frac{I}{E_n \cdot A} \quad (\text{式 2})$$

25 R' : 再帰反射係数 (単位: $\text{Cd} / \text{Lx} \cdot \text{m}^2$)

I : 受光位置から観測する試料の光度 (単位: Cd)

E_r : 図 5 の配置 (入射角 α 、観測角 β) における、受光器上での照度 (単位: Lx)

E n : 試料中心位置における、入射光に垂直な平面上の照度 (単位: L x)

d : 試料表面中心から受光器間の距離 (単位: m)

A : 試料面の面積 (単位: m^2)

(1) ハレーションおよび再帰反射性

- 5 観測角/入射角を 0. 2 度/5 度とした水準での再帰反射係数 (A 1) に着目して、再帰反射性を評価した。再帰反射係数の数字が大きくなるほど、再帰反射性は良いが、 $900 Cd/Lx \cdot m^2$ 以上ではハレーションを起こしやすいという判断となる。

ハレーションの判断基準については、

- 10 ○: 再帰反射係数が $900 Cd/Lx \cdot m^2$ 未満、
×: 再帰反射係数が $900 Cd/Lx \cdot m^2$ 以上とした。

(2) 入射角特性

- 観測角/入射角を 0. 2 度/5 度および 1 度/30 度とした 2 水準にて評価し、各水準での再帰反射係数 (A 1 および B 1) を算出し、その際の再帰反射係数の比 B 1/A 1 を、入射角特性の指標とした。数字の大きい方が、入射角特性が
15 良いという判断となる。

(3) 方向特性

- 観測角/入射角を 1 度/30 度とした水準での再帰反射係数の測定において、プリズムシートを図 6 のように回転角 $\theta = 90$ 度にて回転させて測定した際の、
20 再帰反射係数 (B 2) を算出した。その際の再帰反射係数の比 B 2/B 1 を、方向特性の指標とした。数字の大きい方が、方向特性が良いという判断となる。

実施例および比較例の評価結果を、表 2 に示す。

- 本発明の三角錐台マイクロプリズムを反射素子とする再帰性反射シートは、表
2 に示すとおり、小さな入射角においてもハレーションを引き起こさず、入射角
25 特性に優れ、方向特性に優れた性質を示すものである。

表 1

	実施例							比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
下底面 (b) 三角形	a_1 (μm)	225	80	350	200	225	225	225	20	500	400	250	350	350
	a_2 (μm)	230	120	350	200	230	225	230	20	500	400	250	350	350
	a_3 (μm)	215	120	250	200	215	225	215	25	500	50	150	300	350
	最長辺と最短辺の差 (μm)	15	40	100	0	15	0	15	5	0	350	100	50	0
稜線の 長さ	d_1 (μm)	210	110	330	180	210	210	210	40	380	150	450	100	250
	d_2 (μm)	155	105	350	180	155	155	155	30	380	145	400	80	100
	d_3 (μm)	170	100	335	180	170	170	170	40	380	130	420	100	250
	最長稜線(d)の 長さ(μm)	210	110	350	180	210	210	210	40	380	150	450	100	250
	最長の稜線と最短の 稜線の差(μm)	40	10	20	0	40	40	40	10	0	20	50	20	150
下底面(b) と 上底面(c) との距離	e_1 (μm)	80	80	240	85	70	80	75	20	240	90	200	60	20
	e_2 (μm)	80	80	240	85	70	80	85	20	240	90	200	60	20
	e_3 (μm)	80	80	240	85	70	80	80	20	240	90	200	60	20
	最長の距離(e) (μm)	80	80	240	85	70	80	85	20	240	90	200	60	20
側面と 側面との 成す角度	f_1 (度)	90	87	92	90	90	90	90	90	90	87	92	100	82
	f_2 (度)	90	87	92	90	90	90	90	90	90	87	92	100	82
	f_3 (度)	90	87	92	90	90	90	90	90	90	87	92	100	82

表 2

		実施例							比較例							実施例 となる 合格基準		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7		8	9
再帰反射係数	A1	550	850	430	500	430	380	500	920	150	350	25	15	20	20	70	1030	
	B1	400	760	330	415	310	260	360	770	30	50	10	5	10	10	28	40	
	B2	365	720	310	340	285	210	260	510	10	30	8	1	7	5	28	25	
ハレーション		○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	×	○	○	×	A1<900
入射角特性(B1/A1)		0.73	0.89	0.77	0.83	0.72	0.68	0.73	0.84	0.20	0.14	0.40	0.33	0.50	0.50	0.40	0.04	
方向特性(B2/B1)		0.9	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.7	0.7	0.3	0.6	0.8	0.2	0.7	0.5	1.0	0.6	0.7以上

産業上の利用分野

本発明の三角錐台型プリズムを一方の面に最密充填状に配置した再帰性反射層を有し、裏打ちフィルムを用いて複数の気密室を形成させた再帰性反射シートは、小さい入射角でのハレーションを起こさず、入射角特性が良好で、方向特性にも優れたものである。そのため、本発明の三角錐台型プリズム再帰性反射シートは、道路標識、工事標識等の標識類、自動車やオートバイ等の車輛のナンバープレートや追突防止板類、衣料、救命具等の安全資材類に好適に使用されうる。

10

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. 三角錐台形状の反射素子層が一方の面に最密充填状に配置されている三角錐
台型プリズム再帰性反射シートであって、下記の条件を満たす再帰性反射シ
ート。

三角錐台の下底面における、一辺の長さが $50 \sim 400 \mu\text{m}$ で、かつ、最
長の辺と最短の辺の差が $200 \mu\text{m}$ 以下、

三角錐台における、最長の稜線の長さが $30 \sim 400 \mu\text{m}$ であり、かつ、
3本の稜線のうち、最長の稜線と最短の稜線との長さの差が $100 \mu\text{m}$ 以下
、

三角錐台の下底面から垂線を引いた際に、上底面と交わる線の中で最も長
い線の長さが $20 \sim 250 \mu\text{m}$ 、

三角錐台の側面と側面との成す角が $85 \sim 95$ 度。

2. 三角錐台の下底面における三辺の長さがそれぞれ異なる、請求の範囲第1項
記載の再帰性反射シート。

3. 三角錐台の上底面の面積が、下底面の面積の $1/100 \sim 1/16$ である、
請求の範囲第1項または第2項記載の再帰性反射シート。

4. 反射素子層が、厚みが $30 \sim 300 \mu\text{m}$ で、 20% 以上の全光線透過率を有
する樹脂フィルムに付与される、請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記
載の再帰性反射シート。

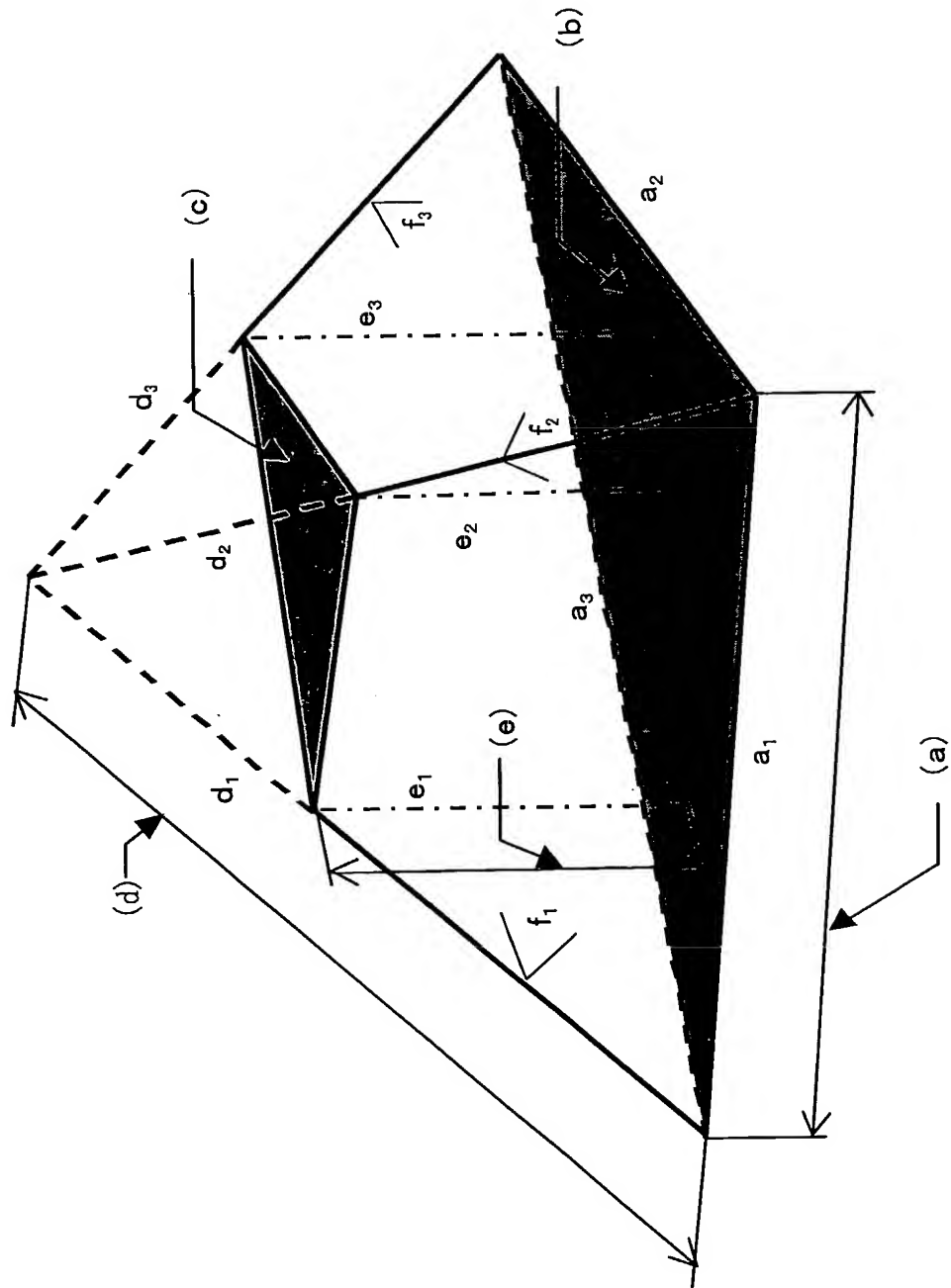
5. 樹脂からなる裏打ちフィルムを有し、反射素子層との間に空気との界面を有
する状態で密封し、部分的に裏打ちフィルムと反射素子層を有するフィルム
がエンボス加工により得られる凸状支持部を介して、反射素子層の面に接着
して複数の気密室を形成してなる、請求の範囲第1項～第4項のいずれかに
記載の再帰性反射シート。

6. 裏打ちフィルムが、凸状支持部を介することなく、三角錐台の上底面に隣接
して配置される、請求の範囲第1項～第5項のいずれかに再帰性反射シート
。

7. 一辺の長さが50～400 μm 、最長の辺と最短の辺の差が200 μm 以下である三角形を下底面とし、最長の稜線の長さが30～400 μm 、下底面から垂線を引き、上底面と交わる線の中で最も長い線の長さが20～250 μm 、側面と側面の成す角が85～95度からなる三角錐台状である反射素子層が、一方の面に最密充填状に配置されていることを特徴とする三角錐台型プリズム再帰性反射シートに用いられる樹脂フィルム。
8. 樹脂フィルムが、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂およびセルロース系樹脂よりなる群から選ばれた1種の樹脂または2種以上を混合してなる樹脂からなり、厚みが30～300 μm で、20%以上の全光線透過率を有し、反射素子層の付与が可能である、請求の範囲第7項記載の樹脂フィルム。
9. 樹脂フィルムが、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、トリアジン系等から選ばれる紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系等から選ばれる光安定剤、フェノール系、フォスファイト系等からなる酸化防止剤、モンタン酸エステル、ステアリン酸金属塩等の滑剤を添加されてなる、請求の範囲第7項または8記載の樹脂フィルム。
10. 樹脂フィルムが、チオキサnten系、クマリン系、ペリレン系、メチン系、ベンゾピラン系、チオインジゴ系、アンスラキノン系等の有機染料、アゾ系、フタロシアニン系等の有機顔料を添加されてなる、請求の範囲第7項～第9項のいずれかに記載の樹脂フィルム。

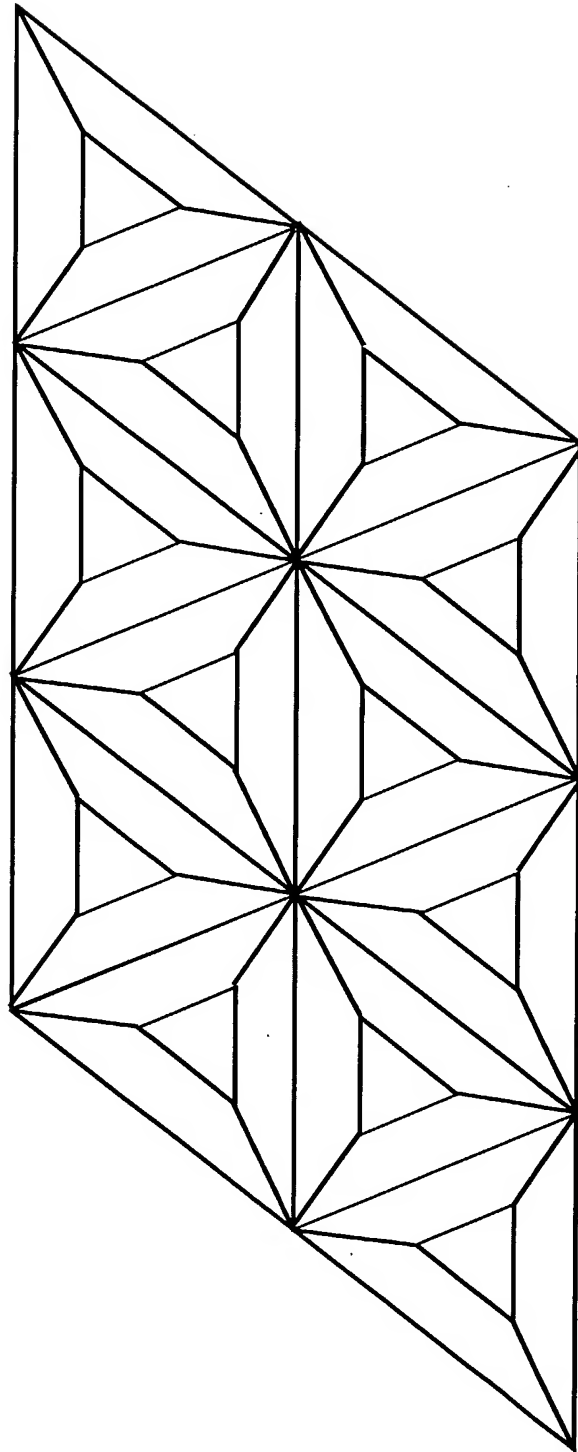
1 / 6

第 1 図



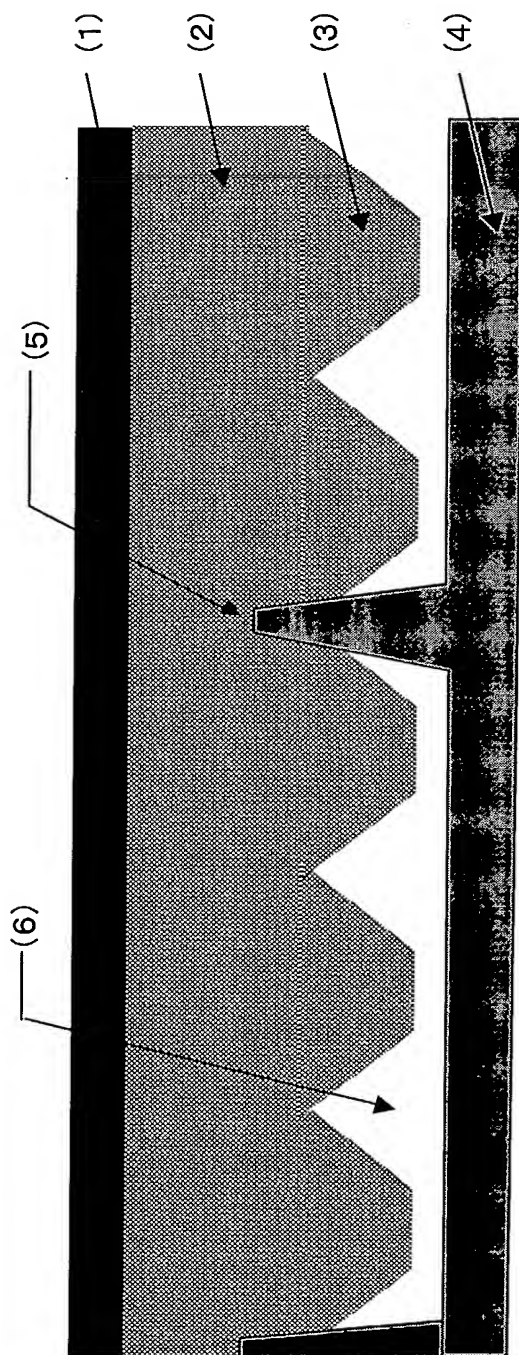
2 / 6

第 2 図



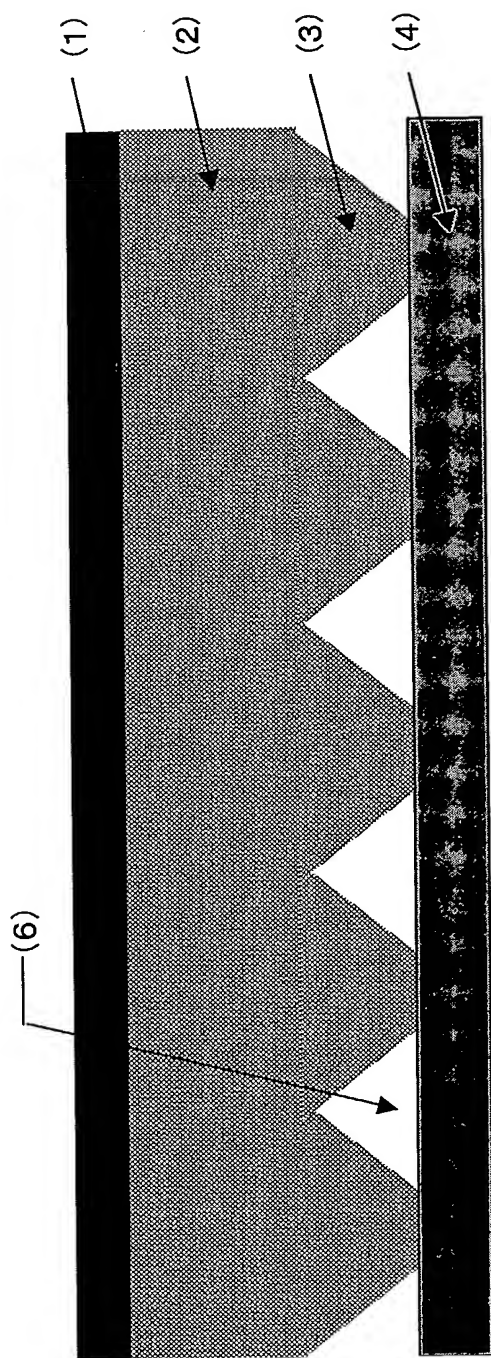
3 / 6

第 3 図



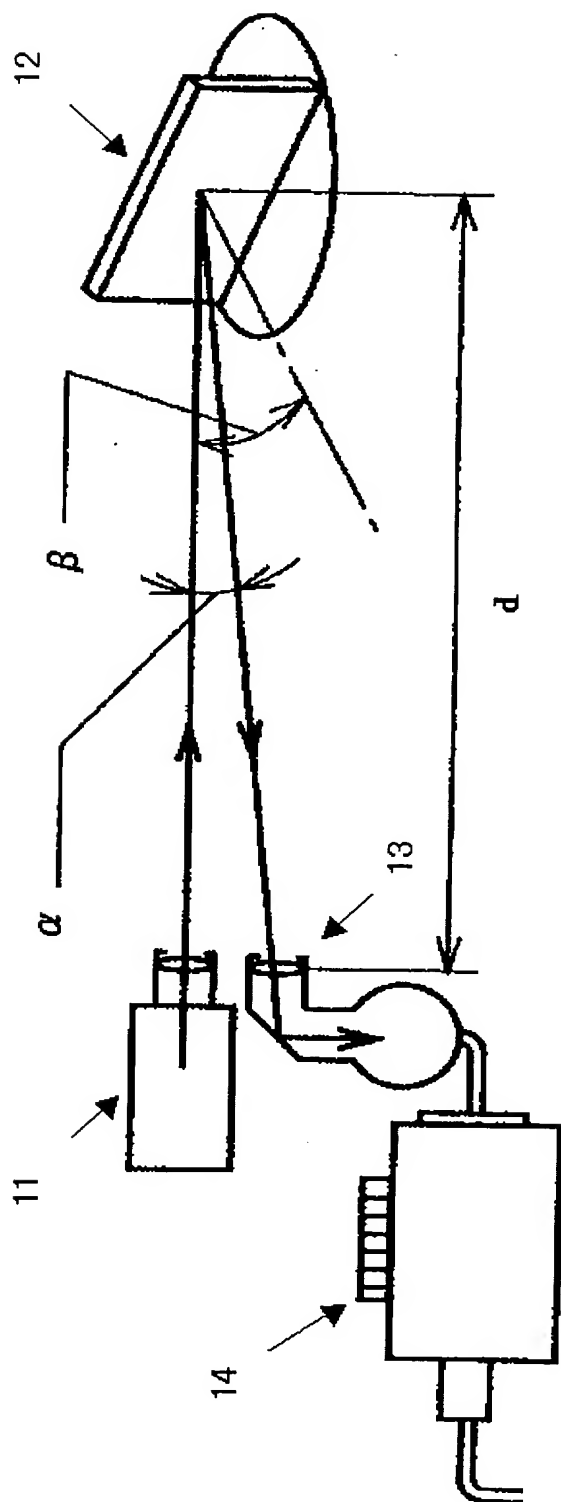
4 / 6

第 4 図



5 / 6

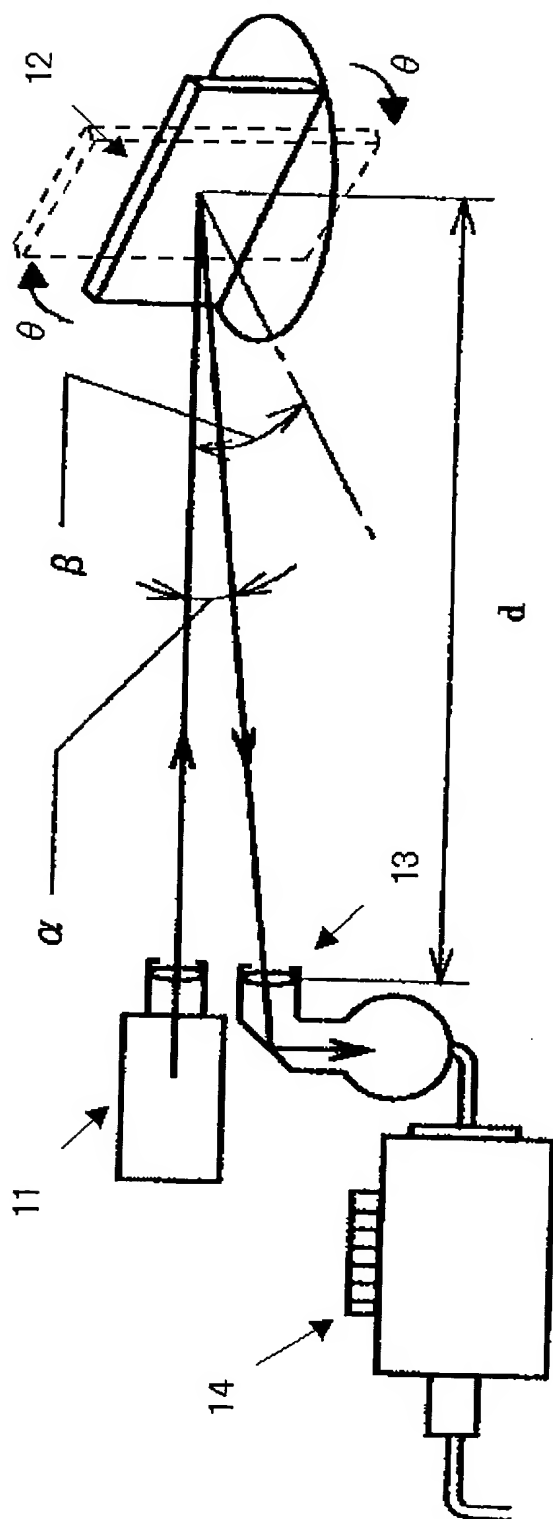
第 5 図



差換え用紙(規則26)

6 / 6

第 6 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02B5/124, B32B3/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02B5/124, B32B3/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-33609 A (Nippon Carbide Industries Co., Ltd.), 09 February, 2001 (09.02.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
Y	WO 98/18028 A1 (Nippon Carbide Industries Co., Ltd.), 30 April, 1998 (30.04.98), Full text; all drawings & JP 2954709 B2	1-10
Y	JP 2001-21708 A (Nippon Carbide Industries Co., Ltd.), 26 January, 2001 (26.01.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 March, 2005 (14.03.05)

Date of mailing of the international search report
29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018991

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-201608 A (Nippon Carbide Industries Co., Ltd.), 09 August, 1996 (09.08.96), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
Y	US 2003/0223137 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.), 04 December, 2003 (04.12.03), Full text; all drawings & JP 2003-302510 A	1-10
Y	JP 9-304605 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 28 November, 1997 (28.11.97), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
Y	JP 2003-84113 A (Nippon Carbide Industries Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Full text; all drawings (Family: none)	5,6,9,10
Y	JP 11-237506 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 31 August, 1999 (31.08.99), Full text; all drawings (Family: none)	9,10
A	JP 10-253808 A (Toray Industries, Inc.), 25 September, 1998 (25.09.98), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 58-204401 A (Koito Manufacturing Co., Ltd.), 29 November, 1983 (29.11.83), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 11-101905 A (Polyplastics Co., Ltd.), 13 April, 1999 (13.04.99), Full text; all drawings (Family: none)	9,10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ G02B5/124, B32B3/30		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ G02B5/124, B32B3/30		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2001-33609 A (日本カーバイド工業株式会社) 2001. 02. 09, 全文、全図 ファミリーなし	1-10
Y	WO 98/18028 A1 (日本カーバイド工業株式会社) 1998. 04. 30, 全文、全図 & J P 2954709 B2	1-10
Y	J P 2001-21708 A (日本カーバイド工業株式会社) 2001. 01. 26, 全文、全図 ファミリーなし	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
14. 03. 2005	29. 3. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	2 V 9 1 2 5
日本国特許庁 (ISA/J P)	森口 良子	
郵便番号 100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3271
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 8-201608 A (日本カーバイド工業株式会社) 1996. 08. 09, 全文、全図 ファミリーなし	1-10
Y	US 2003/0223137 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 2003. 12. 04, 全文、全図 & J P 2003-302510 A	1-10
Y	J P 9-304605 A (積水化学工業株式会社) 1997. 11. 28, 全文、全図 ファミリーなし	1-10
Y	J P 2003-84113 A (日本カーバイド工業株式会社) 2003. 03. 19, 全文、全図 ファミリーなし	5, 6, 9, 10
Y	J P 11-237506 A (株式会社日本触媒) 1999. 08. 31, 全文、全図 ファミリーなし	9, 10
A	J P 10-253808 A (東レ株式会社) 1998. 09. 25, 全文、全図 ファミリーなし	1-10
A	J P 58-204401 A (株式会社小糸製作所) 1983. 11. 29, 全文、全図 ファミリーなし	1-10
A	J P 11-101905 A (ポリプラスチックス株式会社) 1999. 04. 13, 全文、全図 ファミリーなし	9, 10